

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 0 日
Date of Application:

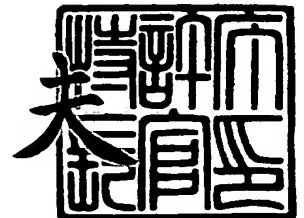
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 1 6 1 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 1 6 1 1]

出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290562603

【提出日】 平成15年 1月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 6/18

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー
福島株式会社内

【氏名】 山口 晃

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 藤重 祐介

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極活物質を含有する負極合剤を備える負極と、正極活物質を含有する正極合剤を備える正極とがセパレータを介して積層された電池素子と、有機高分子に電解質塩が含有された固体電解質と、上記電池素子及び上記固体電解質を収納するフィルム状の外装材とを有し、上記負極合剤及び／又は上記正極合剤には、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質材料からなり、内部に発生したガスを吸着するガス吸着炭素材が添加されている非水電解質電池。

【請求項 2】 上記ガス吸着炭素材は、カーボンブラック、活性炭素のうちの一種又は複数種からなる上記炭素質材料である請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 上記ガス吸着炭素材は、上記負極合剤に添加される場合、上記負極合剤全体に対して 0.1 重量%以上、6 重量%以下の範囲で添加されている請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 上記ガス吸着炭素材は、上記正極合剤に上記炭素質材料として活性炭素が添加される場合、上記正極合剤全体に対して 0.2 重量%以上、8 重量%以下の範囲で添加されている請求項 2 記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 上記ガス吸着炭素材は、上記正極合剤に上記炭素質材料として上記カーボンブラックが添加される場合、上記正極合剤全体に対して 0.2 重量%以上、4 重量%未満の範囲で添加されている請求項 2 記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 上記フィルム状の外装材は、金属層及び樹脂層がそれぞれ 1 層以上積層されたラミネートフィルムである請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 上記固体電解質は、上記電解質塩の他に、上記有機高分子に非水溶媒を含有させたゲル状電解質である請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 8】 負極集電体上に負極活物質を含有する負極合剤層を備え、上記負極集電体が露出する負極集電体露出部を有する負極と、正極集電体上に正極活物質を含有する正極合剤層を備え、上記正極集電体が露出する正極集電体露出部を有する正極とがセパレータを介して積層された電池素子と、

有機高分子に電解質塩が含有された固体電解質と、
比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素質材料からなるガス吸着炭素材を含有し、
内部に発生したガスを吸着するガス吸着炭素層と、
上記電池素子、上記固体電解質及び上記ガス吸着炭素層を収納するフィルム状の外装材とを有し、
上記ガス吸着炭素層は、上記負極集電体露出部及び／又は上記正極集電体露出部に設けられている非水電解質電池。

【請求項 9】 上記ガス吸着炭素層は、カーボンブラック、活性炭素のうちの一種又は複数種からなるガス吸着炭素材を含有している請求項 8 記載の非水電解質電池。

【請求項 10】 上記フィルム状の外装材は、金属層及び樹脂層がそれぞれ 1 層以上積層されたラミネートフィルムである請求項 8 記載の非水電解質電池。

【請求項 11】 上記非水電解質は、上記電解質塩の他に、上記有機高分子に非水溶媒を含有させたゲル状電解質である請求項 8 記載の非水電解質電池。

【請求項 12】 負極活物質を含有する負極合剤を備える負極と、正極活物質を含有する正極合剤を備える正極とがセパレータを介して積層された電池素子と

、
有機高分子に電解質塩が含有された固体電解質と、
比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素質材料からなるガス吸着炭素材を含有し、
内部に発生したガスを吸着するガス吸着炭素層と、
上記電池素子、上記非水電解質及び上記ガス吸着炭素層を収納するフィルム状の外装材とを有し、
上記ガス吸着炭素層は、上記フィルム状の外装材の上記電池素子と相対する内面に設けられている非水電解質電池。

【請求項 13】 上記ガス吸着炭素層は、カーボンブラック、活性炭素のうちの一種又は複数種からなるガス吸着炭素材を含有している請求項 12 記載の非水電解質電池。

【請求項 14】 上記フィルム状の外装材は、金属層及び樹脂層がそれぞれ 1 層以上積層されたラミネートフィルムである請求項 12 記載の非水電解質電池。

【請求項 15】 上記非水電解質は、上記電解質塩の他に、上記有機高分子に非水溶媒を含有させたゲル状電解質である請求項 12 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極、負極、非水電解質を一括して封入する外装材を有し、外装材の変形を抑制することで電池特性が大幅に改良された非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年においては、例えばノート型携帯用コンピューター、情報端末装置（PDA: Personal Digital Assistants）、携帯型電話機、カメラ一体型 VTR（Video Tape Recorder）等の携帯用電子機器の電源として、軽量で高エネルギー密度な二次電池の開発が進められている。この高いエネルギー密度を有する二次電池としては、例えば鉛電池やニッケルカドミウム電池等よりも大きなエネルギー密度を有し、電池の充放電反応がリチウムイオンを正極と負極との間で移動させることで行われるリチウムイオン二次電池が知られている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池においては、例えば金属製容器等の代わりにフィルム状の外装材を用いることで、更なる薄型化、軽量化を行うことが可能となる。具体的に、リチウムイオン二次電池においては、フィルム状の外装材として、例えば熱融着が可能な高分子フィルムと金属箔とが積層されたラミネートフィルム等を用いることで、電極等を包んだラミネートフィルムをヒートシールすることで容易に密封構造を得ることが可能となる（例えば、特許文献 1 を参照。）。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 8-83596 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したリチウムイオン二次電池において、外装材に用いたラミ

ネートフィルム等からなるフィルムは、金属製容器等といった外装材比べて剛性が低い。このため、リチウムイオン二次電池では、例えば電子機器の誤った操作により過充電や過放電が行われたり、夏季の車中等に置き忘れて高温状態で放置されたりした場合、加熱等により電池内の非水電解液等が分解されて炭酸ガス等が発生し、剛性の低いフィルム状の外装材を変形させてしまう。これにより、電池内で発生したガスによりフィルム状の外装材が風船のように膨らんでしまうといった問題がある。

【0006】

そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高温状態で放置されたりして発生したガスが電池内に貯留されることで起こる外装材の変形を抑制させた非水電解質電池を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上述した目的を達成する本発明に係る非水電解質電池は、負極活物質を含有する負極合剤を備える負極と、正極活物質を含有する正極合剤を備える正極とがセパレータを介して積層された電池素子と、有機高分子に電解質塩が含有された固体電解質と、電池素子及び固体電解質を収納するフィルム状の外装材とを有し、負極合剤及び／又は正極合剤に、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質材料からなり、内部に発生したガスを吸着するガス吸着炭素材が添加されていることを特徴としている。

【0008】

この非水電解質電池では、負極合剤及び／又は正極合剤に添加されたガス吸着炭素材が、電池内に発生したガスを適切に吸着して電池内にガスが貯留することを抑えることから、電池内に貯留したガスによりフィルム状の外装材が変形してしまうことを抑制させる。

【0009】

本発明に係る非水電解質電池は、負極集電体上に負極活物質を含有する負極合剤層を備え、負極集電体が露出する負極集電体露出部を有する負極と、正極集電体上に正極活物質を含有する正極合剤層を備え、正極集電体が露出する正極集電

体露出部を有する正極とがセパレータを介して積層された電池素子と、有機高分子に電解質塩が含有された固体電解質と、比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素質材料からなるガス吸着炭素材を含有し、内部に発生したガスを吸着するガス吸着炭素層と、電池素子、固体電解質及びガス吸着炭素層を収納するフィルム状の外装材とを有し、ガス吸着炭素層が、負極集電体露出部及び／又は正極集電体露出部に設けられていることを特徴としている。

【0010】

この非水電解質電池では、負極集電体露出部及び／又は正極集電体露出部に設けられたガス吸着炭素層に含有されるガス吸着炭素材が、電池内に発生したガスを適切に吸着して電池内にガスが貯留することを抑えることから、電池内に貯留したガスによりフィルム状の外装材が変形してしまうことを抑制させる。

【0011】

本発明に係る非水電解質電池は、負極活物質を含有する負極合剤を備える負極と、正極活物質を含有する正極合剤を備える正極とがセパレータを介して積層された電池素子と、有機高分子に電解質塩が含有された固体電解質と、比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素質材料からなるガス吸着炭素材を含有し、内部に発生したガスを吸着するガス吸着炭素層と、電池素子、非水電解質及びガス吸着炭素層を収納するフィルム状の外装材とを有し、ガス吸着炭素層が、フィルム状の外装材の電池素子と相対する内面に設けられていることを特徴としている。

【0012】

この非水電解質電池では、電池素子と相対するフィルム状の外装材の内面に設けられたガス吸着炭素層に含有されたガス吸着炭素材が、電池内に発生したガスを適切に吸着して電池内にガスが貯留することを抑えることから、電池内に貯留したガスによりフィルム状の外装材が変形してしまうことを抑制させる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した非水電解質電池について図1及び図2に示すリチウムイオン二次電池（以下、電池と記す。）を参照にして説明する。なお、この電池1は、例えば携帯型電話機等の電子機器等に設けられる電池パック等実装され

、電子機器等に対して所定の電圧の電力を安定して供給する電源として機能するものである。この電池 1 は、発電要素となる電池素子 2 と、電池素子 2 を封入するフィルム状の外装材 3 とを有する、いわゆるポリマー電池である。

【0014】

電池素子 2 は、帯状の負極 4 と、帯状の正極 5 との間に有機高分子や電解質塩を含有させた固体電解質 6 とセパレータ 7 とを介在させた状態で、帯状の電極の長手方向に捲回することで発電素子として機能する。

【0015】

負極 4 は、図 3 に示すように、負極活物質と、電池内に発生したガスを吸着するガス吸着炭素材と、結着剤とを有する負極合剤塗液を負極集電体 8 の両主面に塗布、乾燥、加圧することにより、負極集電体 8 の両主面上に、ガス吸着炭素材が添加された負極合剤層 9 が圧縮形成された構造となっている。負極 4 には、負極リード端子 10 が負極集電体 8 の所定の位置に接続されている。この負極リード端子 10 には、例えば銅、ニッケル等の導電性金属からなる短冊状金属片等を用いる。

【0016】

また、この負極 4 には、長手方向の両端部に、例えば負極リード端子 10 を接続させる場所として、負極集電体 8 の両主面とも負極合剤層 9 が形成されずに負極集電体 8 が露出している負極集電体露出部 11 が設けられている。

【0017】

負極活物質には、リチウムに対して 2 V 以下の電位を有し、リチウムをドーピング・脱ドーピングする材料を用いる。具体的には、例えばリチウム、リチウム合金、又はリチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素質材料等が用いられる。

【0018】

リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる炭素質材料としては、例えば難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭等が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークス等がある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂等の

高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素又は易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。

【0019】

これらの炭素質材料のうち、特に黒鉛類は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができる。このような黒鉛類は、例えば石炭系コークス等の出発原料に2000℃以上の焼成温度で焼成処理を施し、冷却後に粉碎、分級することで得られる。

【0020】

黒鉛類としては、例えば、真密度が 2.10 g/cm^3 以上のものが充放電サイクル特性等に良好に作用する。なお、このような真密度を得るには(002)面のC軸結晶子厚みが 14.0 nm 以上であることが必要である。また、(002)面の面間隔が 0.340 nm 未満であると共に、その範囲が 0.335 nm 以上、 0.337 nm 以下であればより好ましい。また、黒鉛類においては、真密度及び嵩密度の他に、平均形状パラメータが125以下、BET法により測定した比表面積が $9\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合、粒子に付着するサブミクロン単位の二次粒子が少なくなることから、充放電サイクル特性等にさらに良好に作用することになる。

【0021】

黒鉛類においては、レーザ回折法による粒度分布の累積10%粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、累積50%粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、累積90%粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上となるように粉碎、分級することによって、内部短絡の防止等の電池安全性及び電池信頼性に良好に作用することとなる。黒鉛類においては、粒子の破壊強度が 6 kgf/mm^2 以上、且つ嵩密度が 0.4 g/cm^3 以上にするることにより、負極4の電極合剤層9中に後述する固体電解質6等が含浸される空孔が多くできることから、電池特性を良好にできる。

【0022】

負極活物質としては、以上のような炭素質材料の他に、例えばリチウムをドーブ・脱ドーブする金属化合物等も使用可能である。このような金属化合物としては、例えば酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化

チタン、酸化スズ等の比較的に卑な電位でリチウムをドーピング・脱ドーピングする酸化物、これら酸化物の酸素を窒素で置換した窒化物等を使用できる。

【0023】

負極合剤層 9 においては、電池内に発生したガスを吸着するガス吸着炭素材が添加されている。ガス吸着炭素材としては、例えば B E T 法により測定した比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素質材料等であり、アセチレンブラックやケッチェンブラック等のカーボンブラック類、一般的に比表面積が $700 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 1600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度とされる活性炭素等が挙げられ、これらのうちの一種又は複数種を混合して用いる。

【0024】

負極 4 では、負極合剤層 9 の結着剤として、非水電解質電池の負極合剤に用いられる例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等といった結着剤を用いることができる。負極 4 では、負極集電体 8 に、例えば銅等の導電性金属からなる箔状金属や網状金属等を用いる。

【0025】

このような構成の負極 4 は、例えば電子機器等の誤った操作により過充電や過放電が行われたり、夏季の車中等に電子機器等を置き忘れて高温状態で放置されたりした場合に、加熱により非水電解質 6 等が分解されて発生した炭酸ガス等を、負極合剤層 9 に添加されたガス吸着炭素材が吸着させることで電池内にガスが貯留することを抑えるように作用する。

【0026】

この負極 4 では、負極合剤層 9 に添加されるガス吸着炭素材が導電性を有する炭素質材料であることから、負極合剤層 9 の導電特性を低下させることなく、電池内にガスが貯留することを抑制できる。特に、ガス吸着炭素材として優れた導電性を有するカーボンブラック類を含有した場合、ガス吸着炭素材が負極合剤層 9 の導電性を向上させるように作用することから、電池特性を向上できる。

【0027】

また、負極合剤層 9 に添加されるガス吸着炭素材は、B E T 法により測定される比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上にされている。ガス吸着炭素材の比表面積が 3

$0\text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、ガス吸着炭素材の比表面積は電池内に発生したガスと接してガスを吸着させる面積であり、ガスを吸着させるための面積が小さくなることから、ガス吸着炭素材が電池内のガスを吸着させる量が少なくなってしまう。したがって、ガス吸着炭素材では、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上にされていることにより、電池内に発生したガスと接してガスを吸着させる面積が大きくなることから、電池内のガスを吸着させる量を多くすることができる。

【0028】

負極 4 においては、負極合剤層 9 全体に対し、ガス吸着炭素材が 0.1 重量%以上、6 重量%以下の範囲で添加されるようにしている。

【0029】

負極合剤層 9 に対し、ガス吸着炭素材の添加量が 0.1 重量%より少ない場合、負極合剤層 9 に添加されるガス吸着炭素材が少ないことから、例えば電池内に発生したガスのガス吸着炭素材に吸着される量も少なくなつて、電池内にガスが貯留してしまう。負極合剤層 9 に対し、ガス吸着炭素材の添加量が 6 重量%より多い場合、負極合剤層 9 に添加される過剰なガス吸着炭素材が後述する固体電解質 6 を分解して電池特性を低下させる虞がある。

【0030】

したがって、負極 4 においては、負極合剤層 9 にガス吸着炭素材を 0.1 重量%以上、6 重量%以下の範囲で添加させることで、電池内にガスが貯留することを抑え、且つ電池特性の低下を抑制できる。

【0031】

正極 5 は、図 4 に示すように、正極活物質と、導電材と、結着剤とを有する正極合剤塗液を正極集電体 12 の両主面に塗布、乾燥、加圧することにより、正極集電体 12 の両主面上に正極合剤層 13 が圧縮形成された構造となっている。正極 5 には、正極リード端子 14 が正極集電体 12 の所定の位置に接続されている。この正極リード端子 14 には、例えばアルミニウム等の導電性金属からなる短冊状金属片等を用いる。この正極 5 においては、上述した負極 4 と同様に、正極合剤層 13 に BET 法により測定した比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質材料等からなるガス吸着炭素材を添加させることも可能である。

【0032】

また、この正極5には、長手方向の両端部に、例えば正極リード端子14を接続させる場所として、正極集電体12の両主面とも正極合剤層13が形成されずに正極集電体12が露出している正極集電体露出部15が設けられている。

【0033】

正極活物質には、比較的電池容量を大きくできる例えば Li_xMO_2 （式中MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Ti等による一種以上の遷移金属を表し、Liの価数xは0.5以上、1.10以下の範囲である。）等の化学式で示されるリチウム複合酸化物等を使用する。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようリチウム複合酸化物の具体例としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、 $0 < y < 1$ である。）、 LiMn_2O_4 等の化学式で示されるリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガン酸化物を挙げることができる。また、正極活物質としては、安価で結晶構造が安定している例えば $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （式中MはFe、Mn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nb、Sn、Ca、Srのうち何れか一種以上であり、Liの価数xは $0.5 \leq x \leq 1.1$ であり、Mの価数yは $0.5 \leq y \leq 1$ である。）等の化学式で示されるオリビン構造を有する化合物等が挙げられ、具体的に LiFePO_4 等を用いる。さらに、正極活物質としては、例えば TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等の金属硫化物あるいは酸化物も使用することができる。

【0034】

正極5では、正極合剤層13の結着剤として、非水電解質電池の正極合剤に用いられる例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等といった結着剤を用いることができる。正極合剤層13に含有される導電材としては、例えばグラファイトやカーボンブラック等の炭素質材料等が挙げられる。正極5では、正極集電体9に、例えばアルミニウム等の導電性金属からなる箔状金属や網状金属等を用いる。

【0035】

以上のような構成の正極5においては、上述した正極活物質、導電材、結着剤の他に、正極合剤層13にガス吸着炭素材を添加させることも可能である。また、正極5においては、ガス吸着炭素材として優れた導電性を有するカーボンブラック類等を用いる場合、正極合剤層13に導電材としてガス吸着炭素材を添加させることも可能である。

【0036】

これにより、正極5では、負極4と同様に、例えば異常な状態に陥った電池1の内部にガスが発生した際に、電池内のガスを正極合剤層13に添加されたガス吸着炭素材が適切に吸着させることができる。すなわち、この正極5では、正極合剤層13にガス吸着炭素材を添加させることで、負極4と同様の作用効果を得ることができる。

また、正極5においては、正極活物質や導電材等の他にガス吸着炭素材として導電性が比較的低い活性炭素を添加させる場合、正極合剤層13全体に対し、活性炭素を0.2重量%以上、8重量%以下の範囲で添加させるようにする。

【0037】

正極合剤層13に対し、活性炭素の添加量が0.2重量%より少ない場合、正極合剤層13に添加される活性炭素が少ないことから、例えば電池内に発生したガスの活性炭素に吸着される量も少なくなって、電池内にガスが貯留してしまう。正極合剤層13に対し、活性炭素の添加量が8重量%より多い場合、正極合剤層13に添加される活性炭素が多く、正極活物質の正極合剤層13に含まれる割合が少なくなることから、電池容量が低下してしまう。

【0038】

したがって、正極5においては、正極活物質や導電材等の他にガス吸着炭素材として活性炭素を添加させる場合、正極合剤層13に活性炭素を0.2重量%以上、8重量%以下の範囲で添加させることにより、電池内にガスが貯留することを適切に抑え、且つ電池容量の低下を抑制できる。

【0039】

さらに、正極5においては、正極合剤層13に、従来の導電材を用いずに、優

れた導電性を有するカーボンブラック類を導電材及びガス吸着炭素材として添加させる場合、正極合剤層 13 全体に対し、カーボンブラック類を 0.2 重量%以上、4 重量%未満の範囲、好ましくは 2 重量%以上、4 重量%未満の範囲で添加させるようにする。

【0040】

正極合剤層 13 に対し、カーボンブラック類の添加量が 0.2 重量%より少ない場合、正極合剤層 13 に添加されるカーボンブラック類が少ないことから、例えば電池内に発生したガスの活性炭素に吸着される量も少なくなる他、正極合剤層 13 の導電性が低くなって電池特性が低下する。正極合剤層 13 に対し、カーボンブラック類の添加量を 4 重量%以上にした場合、正極合剤層 13 に添加された過剰なカーボンブラック類により正極合剤層 13 の導電性が高くなりすぎてしまい、過充電状態に陥った際に電池温度が高温になる等、優れた電池安全性を得ることが困難になる。

【0041】

したがって、正極 5 においては、正極合剤層 13 に導電材を兼ねるガス吸着炭素材としてカーボンブラック類を添加させる場合、正極合剤層 13 にカーボンブラック類を 0.2 重量%以上、4 重量%未満の範囲で添加させることで、電池内にガスが貯留すること抑え、且つ優れた電池特性、優れた電池安全性を得ることができる。特に、正極 5 においては、正極合剤層 13 に導電材を兼ねるガス吸着炭素材としてカーボンブラック類を 2 重量%以上、4 重量%未満の範囲で添加させた場合、適切な導電性を有する正極合剤層 13 となることから、更に優れた電池特性を得ることができる。

【0042】

固体電解質 6 は、負極 4 と正極 5 との間で例えばリチウムイオン等の授受を行うものである。このため、この固体電解質 6 には、リチウムイオン導電性を有する有機固体電解質を用いる。この有機固体電解質としては、電解質塩とそれを含む有機高分子とによって構成される高分子固体電解質や、非水電解液を高分子マトリックスに含有させたゲル状電解質等を用いることができる。そして、固体電解質 6 は、負極 4 及び正極 5 の表面に、有機固体電解質を含有する電解質

溶液を塗布し、固化することで電解質層として形成される。

【0043】

固体電解質 6 においては、通常、非水電解質電池に用いられる電解質塩を使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、 LiBr 等の化学式で示される電解質塩が挙げられ、これらのうちの一種又は複数種を混合して用いる。特に、電解質塩としては、酸化安定性の点で優れている LiPF_6 、 LiBF_4 を用いる。

【0044】

そして、固体電解質 6 では、高分子固体電解質の場合、電解質塩を含有させる有機高分子として例えばポリ（エチレンオキサイト）や同架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系高分子、アクリレート系高分子等を単独又は分子中に供重合、混合して用いることができる。

【0045】

固体電解質 6 においては、ゲル状電解質の場合、上述した電解質塩を溶解させて非水電解液にさせる非水溶媒には比較的誘電率が高い溶媒を用いる。この場合、非水電解液は可塑剤として機能することになる。具体的に、非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルー1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等が挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種を混合して用いる。

【0046】

そして、固体電解質 6 では、ゲル状電解質の非水電解液を含有させる高分子マトリックスとしては非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子

が利用できる。具体的には、例えばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリ（エチレンオキサイド）や、これの架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（アクリロニトリル）等が挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種を混合して用いる。

【0047】

セパレータ7は、負極4と正極5とを離間させるものであり、この種の非水電解質電池の絶縁性多孔質膜として通常用いられている公知の材料を用いることができる。具体的には、例えばポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータ7の厚みはできるだけ薄い方が好ましく、その厚みを30 μ m以下の厚みにして用いる。これにより、電池1では、負極4と正極5との間のリチウムイオン電導度を良好にでき、高いエネルギー密度が得られる。

【0048】

以上のような構成の電池素子2を封入する外装材3は、例えば樹脂層と金属層とがラミネート加工等で貼り合わされて二層以上に複合化されたラミネートフィルムである。具体的に、外装材3としては、樹脂からなる外装層、金属箔からなる金属層、樹脂からなるシール層とが積層された三層構造のラミネートフィルムを用いる。

【0049】

外装層には、電池1の外周層となることから破れや突き刺し等に対して優れた強度を示す例えばナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等の樹脂材料が挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種を積層させて用いる。金属層には、例えばアルミニウム、ステンレス、ニッケル、鉄等からなる金属箔が用いられる。シール層には、負極リード端子10及び正極リード端子14に対して接着性を示すものであれば材料は特に限定されないが、例えば無延伸ポリプロピレン、ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、溶融ポリプロピレン等の樹脂材料が挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種を積層させて用いる。そして、外装材3に電池素子2を収納

する際は、シール層が電池素子 2 と対向するように収納させる。

【0050】

このような構成の電池 1 は次のようにして製造する。まず、負極 4 を作製する。負極 4 を作製する際は、上述した負極活物質と、結着剤とを有する負極合剤塗液を調製し、この負極合剤塗液にガス吸着炭素材を添加させた後に、ガス吸着炭素材が添加された負極合剤塗液を例えば銅箔等からなる負極集電体 8 上に、この負極集電体 8 が露出する負極集電体露出部 11 を設けるように均一に塗布、乾燥、加圧することで負極合剤層 9 を圧縮形成し、所定の寸法に裁断する。次に、負極集電体 8 が露出する負極集電体露出部 11 に負極リード端子 10 を例えば超音波溶接や、スポット溶接等により接続する。このようにして、帯状の負極 4 が作製される。

【0051】

次に、正極 5 を作製する。正極 5 を作製する際は、上述した正極活物質と、導電材と、結着剤とを有する正極合剤塗液を調製し、この正極合剤塗液を例えばアルミニウム箔等からなる正極集電体 12 上に、この正極集電体 12 が露出する正極集電体露出部 15 を設けるように均一に塗布、乾燥、加圧することで正極合剤層 13 を圧縮形成し、所定の寸法に裁断する。次に、正極集電体 12 が露出する正極集電体露出部 15 に正極リード端子 14 を例えば超音波溶接や、スポット溶接等により接続する。このようにして、帯状の正極 5 が作製される。このようにして作製される正極 5 には、正極合剤層 13 に、正極活物質、導電材等の他に、ガス吸着炭素材を添加させることもできる。また、ガス吸着炭素材として優れた導電性を有するカーボンブラック類等を用いる場合、正極合剤層 13 に、導電材としてガス吸着炭素材を添加させることもできる。

【0052】

次に、以上のように作製された負極 4 の負極合剤層 9 の主面、及び正極 5 の正極合剤層 13 の主面に固体電解質 6 をそれぞれ層状に形成する。固体電解質 6 を形成する際は、電解質塩を非水溶媒に溶解させて非水電解液を調製する。次に、この非水電解液と、有機高分子又はマトリックス高分子と、必要に応じて希釈溶剤としての非水溶媒とを混合攪拌してゾル状態の電解質溶液を作製し、この電解

質溶液を負極 4 の負極合剤層 9 の主面、及び正極 5 の正極合剤層 1 3 の主面にそれぞれ塗布し、希釈溶媒を揮発させて高分子固体電解質又はゲル電解質からなる固体電解質 6 を形成する。このようにして正極 5 上及び負極 4 上に固体電解質 6 を電解質層としてそれぞれ形成させる。

【0 0 5 3】

次に、以上のように固体電解質 6 が主面上に形成された負極 4 及び正極 5 を固体電解質 6 が対向するように、セパレータ 7 を介して電極の長手方向に多数回、扁平状に捲回して電池素子 2 を作製する。また、電池素子 2 においては、捲回軸方向の一方端面から負極リード端子 1 0 及び正極リード端子 1 4 を突出させる。

【0 0 5 4】

次に、電池素子 2 に備わる負極リード端子 1 1 と正極リード端子 1 4 とを外部に導出しつつ、外装材 3 の内部に電池素子 2 を収納した。このとき、電池素子 2 は、負極リード端子 1 1 及び正極リード端子 1 4 と、外装材 3 との間に接着性を示すプロピレン等からなる樹脂片 1 6 をあてがうようにして、外装材 3 に収納させる。これにより、電池 1 では、負極リード端子 1 1 及び正極リード端子 1 4 と、外装材 3 の金属層とが短絡することや、電池内の気密性が低下すること等が防止される。

【0 0 5 5】

次に、電池素子 2 を内部に収納した外装材 3 の周縁部を例えばヒートシール等で樹脂層同士を張り合わせることにより、電池素子 2 が外装材 3 に封入される。このようにして、負極合剤層 9 及び／又は正極合剤層 1 3 にガス吸着炭素材が添加された電池 1 が製造される。

【0 0 5 6】

以上のようにして製造される電池 1 では、負極合剤層 9 及び／又は正極合剤層 1 3 に添加されたガス吸着炭素材が、電池内に発生したガスを吸着して電池内にガスが貯留することを抑制させる。

【0 0 5 7】

これにより、電池 1 では、電池内に発生したガスをガス吸着炭素材が吸着することから、従来のような夏季の車中等に電子機器等を置き忘れて高温状態で放置

されたりした際の加熱により非水電解質等が分解して発生した炭酸ガス等が外装材を風船のように膨らませる不具合を抑制できる。なお、この電池 1 においては、負極合剤層 9 及び正極合剤層 13 の両方にガス吸着炭素材を添加させることで大きな効果を得ることができる。

【0058】

また、以上の例では、ガス吸着炭素材を負極合剤層 9 及び／又は正極合剤層 13 に添加させた電池 1 について説明したが、必ずしも負極合剤層 9 及び／又は正極合剤層 13 にガス吸着炭素材を添加させることに限定されることはなく、例えば図 5 に示す負極 20 のように、負極集電体露出部 21 上にガス吸着炭素材を含有するガス吸着炭素層 22 を形成させた電極を用いることで、上述したガス吸着炭素材の作用効果を得ることも可能である。

【0059】

このような負極 20 を作製する際は、上述した負極 4 と同様の作製方法で負極集電体 23 上に、この負極集電体 23 が露出する負極集電体露出部 21 を設けるように負極合剤層 24 を形成した後に、上述したガス吸着炭素材と、結着剤とを含有するガス吸着炭素材塗液を調製し、このガス吸着炭素材塗液を負極集電体露出部 21 上に均一に塗布、乾燥、加圧することでガス吸着炭素層 22 を圧縮形成する。このようにして、ガス吸着炭素層 22 を有する負極 20 が作製される。

【0060】

なお、以上のようにして負極集電体露出部 21 上にガス吸着炭素層 22 を設けることの他に、例えば上述したガス吸着炭素材を含有する基材と、この基材の一方主面に設けられた粘着層とからなるカーボンテープ等を負極集電体露出部 21 上に貼り付けることでカーボンテープをガス吸着炭素層 22 として機能させることも可能である。

【0061】

この負極 20 では、電池内に発生したガスを、負極集電体露出部 21 上に設けられたガス吸着炭素層 22 に含有されたガス吸着炭素材が吸着させることで電池内にガスが貯留することを抑えるように作用する。

【0062】

また、この負極 20 では、負極合剤層 24 にガス吸着炭素材が含有されていないことから、負極活物質の負極合剤層 24 に含まれる割合が少なくなることなく大きな電池容量が得られる。

【0063】

ここでは、負極集電体露出部 21 上にガス吸着炭素層 22 を設けた負極 20 について説明したが、このことに限定されることはなく、上述した正極 5 の正極集電体露出部 15 にガス吸着炭素層 22 を設けた場合も同様の作用効果を得ることができる。

【0064】

さらに、以上の例では、ガス吸着炭素材を備えた電極、このような電極を用いた電池 1 について説明したが、必ずしもガス吸着炭素材を電極に備えることに限定されることはなく、例えば図 6 に示す電池 30 のように、電池素子 31 を収納する外装材 32 の電池素子 31 と相対する内面 32a にガス吸着炭素材を含有するガス吸着炭素層 33 を形成させることで、上述したガス吸着炭素材の作用効果を得ることも可能である。

【0065】

この場合、電池 30 は、外装材 32 の内面 32a に、ガス吸着炭素材と、結着剤とを含有するガス吸着炭素材塗液を均一に塗布、乾燥することでガス吸着炭素層 33 を形成した後に、電池素子 31 を外装材 32 に封入することで製造される。なお、ガス吸着炭素材 33 は、電池素子 31 と相対する内面 32a 全面、若しくは一部に設けられてもよい。また、以上のようにして外装材 32 の内面 32a にガス吸着炭素層 33 を設けることの他に、例えば上述したカーボンテープを外装材 32 の内面 32a に貼り付けることでカーボンテープをガス吸着炭素層 33 として機能させることも可能である。

【0066】

この電池 30 では、外装材 32 の内面 32a に設けられたガス吸着炭素層 33 に含有されたガス吸着炭素材が、電池内に発生したガスを吸着して電池内にガスが貯留することを抑制させる。これにより、この電池 30 でも、電池内に発生したガスをガス吸着炭素材が吸着することから、従来のような電池内に貯留したガ

スにより外装材を風船のように膨らませる不具合を抑制できる。

【0067】

また、この電池 30 では、電極の合剤層にガス吸着炭素材が含有されていないことから、活物質の合剤層に含まれる割合が少なくなることなく大きな電池容量を得ることができる。

ここでは、外装材 32 の内面 32a にガス吸着炭素層 33 を設けた電池 30 について説明したが、このことに限定されることはなく、例えば上述した電池素子 2 の外周面や捲回端面等にガス吸着炭素層 33 を設けた場合も同様の作用効果を得ることができる。

【0068】

なお、以上では、非水電解質として高分子固体電解質又はゲル状電解質からなる固体電解質 6 を用いているが、このことに限定されることはなく、例えば非水電解質として電解質塩を非水溶媒に溶解させた非水電解液を用いた場合も適用可能である。また、上述した実施の形態においては、外装材 3 にラミネートフィルム等を用いた電池 1、いわゆるポリマー電池を例に挙げて説明しているが、このことに限定されることはなく、例えば円筒形、コイン型、角型、ボタン型等、外装材に金属製容器等を用いた電池等、種々の形状や大きさした非水電解質電池にも適用可能である。

【0069】

【実施例】

以下、本発明を適用した非水電解質電池としてポリマー電池を実際に作製したサンプルについて説明する。

【0070】

〈サンプル 1〉

サンプル 1 では、まず、負極活物質となる黒鉛を作製した。黒鉛を作製する際は、フィラーとなる石炭系コークス 100 重量部に対し、バインダーとなるコールタール系ピッチを 30 重量部加え、100℃程度に加熱しながら混合した後に、加圧プレスで圧縮して炭素質材料前駆体を形成した。そして、この炭素質材料前駆体を、1000℃以下で加熱処理することで得られた炭素質材料成型体に、

200℃以下で熔融させたバインダーピッチを含浸させる含浸工程と、バインダーピッチを含浸させた炭素質材料成型体を1000℃いかで加熱処理する加熱工程とを所定の回数繰り返した。次に、含浸工程と加熱工程とが繰り返し施された炭素質材料成型体を、不活性ガス雰囲気下2800℃で加熱処理することで黒鉛成型体を得た後、粉碎し、分級した。このようにして粉末状の黒鉛を作製した。

【0071】

このとき、得られた黒鉛に対し、X線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は0.337 nm、(002)面のC軸結晶厚みは50 nmであった。また、ピクノメータ法による真密度は2.23 g/cm³、BET法による比表面積は1.6 m²/gであった。さらに、レーザ回折法による粒度分布は平均粒径が33 μm、累積10%粒径が13.3 μm、累積50%粒径が30.6 μm、累積90%粒径が55.7 μmであり、粒子の破壊強度が7.1 kgf/mm²、嵩密度が0.98 g/cm³であった。

【0072】

次に、負極を作製した。負極を作製する際は、負極活物質となる粉末状の黒鉛を89.5重量部と、ガス吸着炭素材としてBET法により測定した比表面積が30 m²/gの電気化学工業社製のアセチレンブラックを0.5重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFと記す。）を10重量部と、溶剤にN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと記す。）とを加えて、プラネタリーミキサーによって混練して分散を行い、負極合剤塗液を調製した。次に、この負極合剤塗液を塗工装置としてダイコータを用いて負極集電体となる厚み10 μmの帯状銅箔の両面に負極集電体露出部を設けるように均一に塗布し、120℃、減圧状態で24時間乾燥させた後に、ロールプレス機で圧縮成形することで負極合剤層を形成し、所定の寸法に裁断した。次に、負極集電体露出部に、ニッケルからなる負極リード端子を抵抗溶接により接続した。このようにして、長尺状の負極を作製した。

【0073】

次に、正極活物質となるLiCoO₂を合成した。LiCoO₂を合成する際

は、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを 0.5 モル対 1 モルの比率となるように混合し、空気雰囲気中 900℃ で 5 時間焼成した。このようにして LiCoO_2 を合成した。次に、得られた LiCoO_2 を粉砕し、分級することで平均粒径が 15 μm 程度の粉末状 LiCoO_2 を得た。このとき、得られた LiCoO_2 の X 線回折測定を行うことで、JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) ファイルに登録されている LiCoO_2 の回折ピークと一致していることを確認した。

【0074】

次に、正極を作製した。正極を作製する際は、正極活物質となる粉末状の LiCoO_2 を 95 重量部と、導電材としてライオン社製のケッチェンブラックを 2 重量部と、結着剤として PVdF を 3 重量部と、溶剤として NMP とを加えて、プラネタリーミキサーによって混練して分散を行い、正極合剤塗液を調製した。次に、塗工装置としてダイコータを用いて正極集電体となる厚み 20 μm の帯状アルミニウム箔の両面に正極集電体露出部を設けるように均一に塗布し、100℃、減圧状態で 24 時間乾燥させた後に、ロールプレス機で圧縮成形することで正極合剤層を形成し、所定の寸法に裁断した。次に、正極集電体露出部に、アルミニウムからなる正極リード端子を超音波溶接により接続した。このようにして、長尺状の正極を作製した。

【0075】

次に、以上のように作製された負極及び正極の両主面にゲル状電解質を電解質層として形成した。ゲル状電解質からなる電解質層を形成する際は、エチレンカーボネート (EC) を 55 重量部と、プロピレンカーボネート (PC) を 45 重量部とを混合させた非水溶媒に対して LiPF_6 を 0.8 mol/kg となるように溶解させた非水電解液を調製した。次に、この非水電解液を 40 重量部と、PVdF にヘキサフルオロプロピレンが 7 重量% 共重合され、重量平均分子量が 70 万の第 1 の高分子と、重量平均分子量が 30 万の第 2 の高分子とが 9 対 1 の重量比で混合された高分子マトリックスを 40 重量部と、ジメチルカーボネートを 80 重量部とを混合攪拌してゾル状態のゲル状電解質溶液を調製した。

【0076】

次に、このゲル状電解質溶液を負極合剤層及び正極合剤層の両主面上にそれぞれ塗布し、正極合剤層及び負極合剤層に含浸させた後に、70℃でジメチルカーボネートを揮発させた。このようにして負極合剤層及び正極合剤層の両主面上にゲル状電解質からなる電解質層を形成させた。

【0077】

次に、以上のように電解質層が主面上に形成された負極及び正極をゲル状電解質が対向するように微多孔質ポリプロピレンフィルムからなる15 μm のセパレータを介して貼り合わせ、電極の長尺方向に扁平捲回して電池素子を作製した。このとき、電池素子の捲回端面の一方から負極リード端子及び正極リード端子が突出するようにした。

【0078】

次に、この電池素子を、厚み30 μm のナイロン層、厚み40 μm のアルミニウム箔、厚み30 μm の無延伸ポリプロピレン（以下、C P Pと記す。）層が順次積層された三層構造のラミネートフィルムからなる外装材の内部に、電池素子とC P P層とが対向するように収納した。このとき、負極リード端子と正極リード端子とが外部に導出するようにし、外部に導出した負極リード端子及び正極リード端子と外装材との間に接着性を示すプロピレン樹脂片をあてがうようにして、電池素子を外装材に収納させた。

【0079】

次に、電池素子を内部に収納した外装材の周縁部をC P P層同士が相対するように貼り合わせ、貼り合わせた部分のC P P層同士を200℃でホットシールすることにより、電池素子を外装材に封入した。以上のようにして、負極合剤層だけにガス吸着炭素材が0.5重量%添加されたポリマー電池を製造した。

【0080】

〈サンプル2〉

サンプル2では、負極を作製する際に、ガス吸着炭素材としてB E T法により測定した比表面積が70 m^2/g の電気化学工業社製のアセチレンブラックを用いたこと以外は、サンプル1と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0081】

〈サンプル 3〉

サンプル 3 では、負極を作製する際に、ガス吸着炭素材として B E T 法により測定した比表面積が $130 \text{ m}^2/\text{g}$ の電気化学工業社製のアセチレンブラックを用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0082】

〈サンプル 4〉

サンプル 4 では、負極を作製する際に、ガス吸着炭素材として B E T 法により測定した比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ のライオン社製のケッチェンブラックを用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0083】

〈サンプル 5〉

サンプル 5 では、負極を作製する際に、ガス吸着炭素材として B E T 法により測定した比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ の関東化学社製の活性炭素を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0084】

〈サンプル 6〉

サンプル 6 では、負極を作製する際に、負極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材としてアセチレンブラックを 0.1 重量% 添加させたこと以外は、サンプル 3 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0085】

〈サンプル 7〉

サンプル 7 では、負極を作製する際に、負極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材としてアセチレンブラックを 0.3 重量% 添加させたこと以外は、サンプル 3 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル

1と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0086】

〈サンプル8〉

サンプル8では、負極を作製する際に、負極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材としてアセチレンブラックを1重量%添加させたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0087】

〈サンプル9〉

サンプル9では、負極を作製する際に、負極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材としてアセチレンブラックを3重量%添加させたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0088】

〈サンプル10〉

サンプル10では、負極を作製する際に、負極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材としてアセチレンブラックを5重量%添加させたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0089】

〈サンプル11〉

サンプル11では、負極を作製する際に、負極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材としてアセチレンブラックを6重量%添加させたこと以外は、サンプル3と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0090】

〈サンプル12〉

サンプル12では、負極を作製する際に、ガス吸着炭素材を負極合剤層に添加させなかったこと以外は、サンプル1と同様にして負極を作製した。そして、こ

の負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0091】

〈サンプル 13〉

サンプル 13 では、負極を作製する際に、ガス吸着炭素材として B E T 法により測定した比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学工業社製のアセチレンブラックを用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0092】

〈サンプル 14〉

サンプル 14 では、負極を作製する際に、負極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材としてアセチレンブラックを 0.05 重量% 添加させたこと以外は、サンプル 3 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0093】

〈サンプル 15〉

サンプル 15 では、負極を作製する際に、負極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材としてアセチレンブラックを 9 重量% 添加させたこと以外は、サンプル 3 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0094】

次に、以上のように作製したサンプル 1 ～サンプル 15 のポリマー電池に対して充放電を以下のようにして行った。各サンプルに対して充電電流値 0.2 C、上限電圧 4.2 V の定電流定電圧充電を 23℃ 雰囲気中で 10 時間行った後に、0.2 C の放電電流値で 3 V までの定電流放電を 23℃ 雰囲気中で行った。なお、電流値 1 C とは、ポリマー電池の定格容量を 1 時間で放電させることが可能な電流値であり、電流値 0.2 C とは、ポリマー電池の定格容量を 5 時間で放電させることが可能な電流値である。

【0095】

そして、以上のように製造したサンプル 1 ～サンプル 15 のポリマー電池につ

いて、充放電効率、高温保存による膨れ量、過充電時の電池温度を測定した。

【0096】

以下、各サンプルにおける充放電効率、高温保存による膨れ量、過充電時の電池温度の評価結果を表1に示す。

【0097】

【表1】

	負極合剤層に添加されたガス吸収炭素材			充放電効率 (%)	高温保存による 膨れ量 (%)	過充電時の 電池温度 (°C)
	種類	比表面積 (m ² /g)	添加量 (重量%)			
サンプル1	アセチレンブラック	30	0.5	78	180	90
サンプル2	アセチレンブラック	70	0.5	77	166	89
サンプル3	アセチレンブラック	130	0.5	78	141	90
サンプル4	ケッチェンブラック	800	0.5	77	120	88
サンプル5	活性炭素	800	0.5	77	120	90
サンプル6	アセチレンブラック	130	0.1	79	180	90
サンプル7	アセチレンブラック	130	0.3	78	127	89
サンプル8	アセチレンブラック	130	1	77	118	91
サンプル9	アセチレンブラック	130	3	77	116	89
サンプル10	アセチレンブラック	130	5	76	114	89
サンプル11	アセチレンブラック	130	6	74	112	88
サンプル12	—	—	—	78	316	70
サンプル13	アセチレンブラック	15	0.5	78	190	88
サンプル14	アセチレンブラック	130	0.05	78	230	89
サンプル15	アセチレンブラック	130	9	68	110	89

【0098】

表1中の充放電効率は、上述した充放電条件で行った際の充電容量に対する放

電容量の比率である。表 1 中の高温保存による膨れ量は、次のようにして測定した。各サンプルを、上述した充電条件で充電し、厚み測定した後に、槽内温度が 80℃の高温槽中に 10 日間保存した。保存後、各サンプルの厚みを、高温槽から取り出し後、3 分以内に測定した。そして、表 1 中の高温保存による膨れ量に示す値は、以上のようにして測定した保存前の電池厚みに対する保存後の電池厚みの比率である。表 1 中の過充電時の電池温度は、次のようにして測定した。各サンプルに対し、上述した充電条件で 4.2 V まで充電した後に、23 度雰囲気中で充電電流値 1 C、上限電圧 10 V の定電流定電圧充電を 23℃雰囲気中で 24 時間行い、充電中の電池外周面温度を測定した。そして、表 1 中の過充電時の電池温度に示す値は、以上のようにして測定した電池外周面温度の最高値である。

表 1 に示す評価結果から、負極合剤層にガス吸着炭素材を添加させたサンプル 1 ～サンプル 11 では、負極合剤層にガス吸着炭素材を添加させていないサンプル 12 に比べ、高温保存による膨れ量が大幅に小さくなっていることがわかる。

【0099】

サンプル 12 では、電池内にガス吸着炭素材が無く、加熱により電池内に発生したガスが吸着されないことから、電池内に発生したガスが貯留してラミネートフィルムからなる外装材を風船のように膨らませてしまい電池厚みを大幅に厚くさせてしまう。

【0100】

表 1 に示す評価結果から、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のガス吸着炭素材を負極合剤層に添加させたサンプル 1 ～サンプル 11 では、比表面積が $15 \text{ m}^2/\text{g}$ のガス吸着炭素材を負極合剤層に添加させたサンプル 13 に比べ、高温保存による膨れ量が小さくなっていることがわかる。

【0101】

サンプル 13 では、ガス吸着炭素材の比表面積が $15 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ガス吸着炭素材のガスを吸着させる面積が小さいことから、加熱により電池内に発生したガスをガス吸着炭素材が吸着する量が少なくなる。したがって、サンプル 13 では、電池内に貯留するガスの量が多くなって電池厚みが厚くなる。

【0102】

表1に示す評価結果から、負極合剤層全体に対するガス吸着炭素材の添加量が0.1重量%以上、6重量%以下の範囲にされたサンプル1～サンプル11では、負極合剤層全体に対するガス吸着炭素材の添加量が0.05重量%であるサンプル14に比べ、高温保存による膨れ量が大幅に小さくなっていることがわかる。また、サンプル1～サンプル11では、負極合剤層全体に対するガス吸着炭素材の添加量が9重量%であるサンプル15に比べ、充放電効率が大幅に大きくなっていることがわかる。

【0103】

サンプル14では、ガス吸着炭素材の添加量が負極合剤層全体に対して0.05重量%であり負極合剤層に添加されるガス吸着炭素材が少ないことから、加熱により電池内に発生したガスがガス吸着炭素材に吸着される量も少なくなる。したがって、サンプル14では、電池内に貯留するガスの量が多くなって電池厚みが厚くなる。

【0104】

サンプル15では、ガス吸着炭素材の添加量が負極合剤層全体に対して9重量%であり負極合剤層に添加されるガス吸着炭素材が多く、過剰なガス吸着炭素材がゲル状電解質を分解して、電池容量を低下させてしまう。

【0105】

これらのサンプル12～サンプル15に対し、サンプル1～サンプル11では、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のガス吸着炭素材が、負極合剤層全体に対して0.1重量%以上、6重量%以下の範囲で添加されている。これにより、サンプル1～サンプル11では、負極合剤層に適量添加された比表面積を $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とするガス吸着炭素材が、電池内のガスを適切に吸着して電池内にガスが貯留することを抑制させ、且つガス吸着炭素材によるゲル状電解質の分解も抑えて電池容量の低下を抑制させる。

【0106】

以上のことから、ポリマー電池を製造する際に、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のガス吸着炭素材を負極合剤層全体に対して0.1重量%以上、6重量%以下の

範囲で添加させることは、高温保存による膨れ量が抑制され、且つ充放電効率が高められた優れたポリマー電池を製造する上で大変有効であることがわかる。

【0107】

次に、上述したサンプル1～サンプル15とは、ガス吸着炭素材の添加される場所を正極合剤層に変えて製造したサンプル16～サンプル21について説明する。

【0108】

〈サンプル16〉

サンプル16では、正極を作製する際に、 LiCoO_2 を96.8重量部と、導電材を兼ねるガス吸着炭素材としてBET法により測定した比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ のライオン社製のケッチェンブラックを0.2重量部と、結着剤としてPVdFを3重量部と、溶剤としてNMPとを加えて分散して正極合剤塗液を調製し、この正極合剤塗液を用いること以外は、サンプル1と同様にして正極合剤層全体に対してガス吸着炭素材が0.2重量%添加された正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル12と同様にしてガス吸着炭素材が正極合剤層だけに添加されたポリマー電池を製造した。

【0109】

〈サンプル17〉

サンプル17では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材となるケッチェンブラックが0.5重量%添加されるようにしたこと以外は、サンプル16と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル16と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0110】

〈サンプル18〉

サンプル18では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材となるケッチェンブラックが1重量%添加されるようにしたこと以外は、サンプル16と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル16と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0111】

〈サンプル 19〉

サンプル 19 では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材となるケッチェンブラックが 3.5 重量% 添加されるようにしたこと以外は、サンプル 16 と同様に正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 16 と同様にポリマー電池を製造した。

【0112】

〈サンプル 20〉

サンプル 20 では、正極を作製する際に、導電材及びガス吸着炭素材を正極合剤層に添加させなかったこと以外は、サンプル 16 と同様に正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 16 と同様にポリマー電池を製造した。

【0113】

〈サンプル 21〉

サンプル 21 では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材となるケッチェンブラックが 0.1 重量% 添加されるようにしたこと以外は、サンプル 16 と同様に正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 16 と同様にポリマー電池を製造した。

【0114】

〈サンプル 22〉

サンプル 22 では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、ガス吸着炭素材となるケッチェンブラックが 4 重量% 添加されるようにしたこと以外は、サンプル 16 と同様に正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 16 と同様にポリマー電池を製造した。

【0115】

そして、以上のように製造したサンプル 16 ～ サンプル 22 のポリマー電池について、充放電効率、高温保存による膨れ量、過充電時の電池温度を測定した。

【0116】

以下、サンプル 16 ～ サンプル 22 における、充放電効率、高温保存による膨れ量、過充電時の電池温度の評価結果を表 2 に示す。

【0117】

【表2】

	正極合剤層に添加されたガス吸収炭素材			充放電効率 (%)	高温保存による 膨れ量 (%)	過充電時の 電池温度 (°C)
	種類	比表面積 (m ² /g)	添加量 (重量%)			
サンプル 16	活性炭/PP	800	0.2	78	182	80
サンプル 17	活性炭/PP	800	0.5	77	167	84
サンプル 18	活性炭/PP	800	1	78	152	87
サンプル 19	活性炭/PP	800	3.5	77	141	90
サンプル 20	—	—	—	40	450	70
サンプル 21	活性炭/PP	800	0.1	77	195	77
サンプル 22	活性炭/PP	800	4	80	150	≥200

【0118】

なお、サンプル 16～サンプル 22 においては、充放電効率、高温保存による膨れ量及び過充電時の電池温度は、上述したサンプル 1～サンプル 15 と同様に測定した。

【0119】

表2に示す評価結果から、正極合剤層にケッチェンブラックを0.2重量%以上、3.5重量%以下の範囲で添加させたサンプル16～サンプル19では、導電材及びガス吸着炭素材を兼ねるケッチェンブラックが添加されていないサンプル20に比べ、充放電容量が大幅に大きく、高温保存による膨れ量が大幅に小さくなっていることがわかる。

【0120】

サンプル20では、導電材とガス吸着炭素材とを兼ねるケッチェンブラックが正極合剤層に添加されていないことから、正極合剤層の導電性が低くなって電池特性が低下してしまう。また、サンプル20では、正極合剤層にガス吸着炭素材が添加されていないことから、加熱によりガスが発生して電池内に貯留してしまい電池厚みが大幅に厚くなる。

【0121】

表2に示す評価結果から、サンプル16～サンプル19では、正極合剤層にケッチェンブラックを0.1重量%添加させたサンプル21に比べ、高温保存による膨れ量が小さくなっていることがわかる。

【0122】

サンプル21では、導電材とガス吸着炭素材とを兼ねるケッチェンブラックの添加量が正極合剤層全体に対して0.1重量%であり、正極合剤層に添加されるケッチェンブラックが少ないことから、加熱により電池内に発生したガスがケッチェンブラックに吸着される量も少なくなる。したがって、サンプル21では、電池内に貯留するガスの量が多くなって電池厚みが厚くなる。

【0123】

また、表2に示す評価結果から、サンプル16～サンプル19では、正極合剤層にケッチェンブラックを4重量%添加させたサンプル22に比べ、過充電時の電池温度が大幅に低く抑えられていることがわかる。

【0124】

サンプル22では、導電材とガス吸着炭素材とを兼ねるケッチェンブラックの添加量が正極合剤層全体に対して4重量%であり、導電性の高いケッチェンブラ

ックの添加量が多すぎることから、過剰なケッチェンブラックにより正極合剤層の導電性が高くなりすぎてしまい、過充電状態に陥った際に電池温度が高温になって電池安全性を得ることが困難になる。

【0125】

一方、これらのサンプル20～サンプル22に対し、サンプル16～サンプル19では、導電材とガス吸着炭素材とを兼ねるケッチェンブラックの添加量が負極合剤層に対して0.2重量%以上、3.5重量%以下と適宜な範囲であり、電池内にガスが貯留すること抑え、且つ優れた電池特性と電池安全性とを得ることができる。

【0126】

以上のことから、ポリマー電池を製造する際に、導電材とガス吸着炭素材とを兼ねるケッチェンブラックを正極合剤層全体に対して0.2重量%以上、3.5重量%以下の範囲で添加させることは、高温保存による膨れ量が抑制され、且つ過充電時の電池安全性が高められた優れたポリマー電池を製造する上で大変有効であることがわかる。

【0127】

次に、導電材となる炭素質材料の他に、ガス吸着炭素材として活性炭素を正極活物質に添加させたサンプル23～サンプル29について説明する。

【0128】

〈サンプル23〉

サンプル23では、正極を作製する際に、 LiCoO_2 を94.8重量部と、導電材としてケッチェンブラックを2重量%と、ガス吸着炭素材としてBET法により測定した比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ の関東化学社製の活性炭素を0.2重量部と、結着剤としてPVdFを3重量部と、溶剤としてNMPとを加えて分散して正極合剤塗液を調製し、この正極合剤塗液を用いること以外は、サンプル1と同様にして正極合剤層全体に対してガス吸着炭素材が0.2重量%添加された正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル12と同様にしてガス吸着炭素材が正極合剤層だけに添加されたポリマー電池を製造した。

【0129】

〈サンプル 24〉

サンプル 24 では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、導電材の他に、ガス吸着炭素材となる活性炭素が 0.5 重量% 添加されるようにしたこと以外は、サンプル 23 と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 23 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0130】

〈サンプル 25〉

サンプル 25 では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、導電材の他に、ガス吸着炭素材となる活性炭素が 1 重量% 添加されるようにしたこと以外は、サンプル 23 と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 23 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0131】

〈サンプル 26〉

サンプル 26 では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、導電材の他に、ガス吸着炭素材となる活性炭素が 4 重量% 添加されるようにしたこと以外は、サンプル 23 と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 23 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0132】

〈サンプル 27〉

サンプル 27 では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、導電材の他に、ガス吸着炭素材となる活性炭素が 8 重量% 添加されるようにしたこと以外は、サンプル 23 と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 23 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0133】

〈サンプル 28〉

サンプル 28 では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、導電材の他に、ガス吸着炭素材となる活性炭素が 0.1 重量% 添加されるようにしたこと以外は、サンプル 23 と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 23 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0134】

〈サンプル 29〉

サンプル 29では、正極を作製する際に、正極合剤層全体に対し、導電材の他に、ガス吸着炭素材となる活性炭素が9重量%添加されるようにしたこと以外は、サンプル 23と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 23と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0135】

そして、以上のように製造したサンプル 23～サンプル 29のポリマー電池について、充放電効率、高温保存による膨れ量、過充電時の電池温度を測定した。

【0136】

以下、サンプル 23～サンプル 29における、充放電効率、高温保存による膨れ量、過充電時の電池温度の評価結果を表 3 に示す。

【0137】

【表 3】

	導電材の他に、 正極合剤層に添加されたガス吸収炭素材			充放電効率 (%)	高温保存による 膨れ量 (%)	過充電時の 電池温度 (°C)
	種類	比表面積 (m ² /g)	添加量 (重量%)			
サンプル 23	活性炭素	800	0.2	78	178	87
サンプル 24	活性炭素	800	0.5	78	165	89
サンプル 25	活性炭素	800	1	78	151	90
サンプル 26	活性炭素	800	4	76	141	88
サンプル 27	活性炭素	800	8	74	125	92
サンプル 28	活性炭素	800	0.1	78	199	86
サンプル 29	活性炭素	800	9	70	120	93

【0138】

なお、サンプル 23～サンプル 29 においては、充放電効率、高温保存による膨れ量及び過充電時の電池温度は、上述したサンプル 1～サンプル 15 と同様にして測定した。

【0139】

表3に示す評価結果から、導電材の他に正極合剤層全体に対してガス吸着炭素材となる活性炭素を0.2重量%以上、8重量%以下の範囲で添加させたサンプル23～サンプル27では、導電材の他に正極合剤層全体に対して活性炭素を0.1重量%添加させたサンプル28に比べ、高温保存による膨れ量が大幅に小さくなっていることがわかる。また、サンプル23～サンプル27では、導電材の他に正極合剤層全体に対して活性炭素を9重量%添加させたサンプル29に比べ、充放電効率が大きくなっていることがわかる。

【0140】

サンプル28では、導電材の他に正極合剤層に添加されたガス吸着炭素材となる活性炭素が0.1重量%であり、正極合剤層に添加されるガス吸着炭素材が少ないことから、加熱により電池内に発生したガスがガス吸着炭素材に吸着される量も少なくなる。したがって、サンプル28では、電池内に貯留するガスの量が多くなって電池厚みが厚くなる。

【0141】

サンプル29では、導電材の他に正極合剤層に添加されたガス吸着炭素材となる活性炭素が9重量%であり、正極合剤層に添加されるガス吸着炭素材が多いことから、過剰なガス吸着炭素材がゲル状電解質を分解して、電池容量を低下させてしまう。

【0142】

これらのサンプル28、29に対し、サンプル23～サンプル27では、導電材の他に、正極合剤層全体に対してガス吸着炭素材となる活性炭素が0.2重量%以上、8重量%以下の範囲であり、正極合剤層に適宜な量の活性炭素が添加されている。これにより、サンプル23～サンプル27では、正極合剤層に適量添加された活性炭素が、電池内のガスを適切に吸着して電池内にガスが貯留することを抑制させ、且つガス吸着炭素材によるゲル状電解質の分解も抑えて電池容量の低下を抑制させる。

【0143】

以上のことから、ポリマー電池を製造する際に、正極合剤層に対し、導電材の

他にガス吸着炭素材となる活性炭素を 0.2 重量%以上、8 重量%以下の範囲で添加させることは、高温保存による膨れ量が抑制され、且つ優れた充放電効率が得られる優れたポリマー電池を製造する上で大変有効であることがわかる。

【0144】

次に、電極の合剤層にガス吸着炭素材を添加させたサンプル 1～サンプル 29 とは異なり、ガス吸着炭素材を含有するガス吸着炭素層を電極の集電体露出部や外装材の内面に設けたサンプル 30～サンプル 39 について説明する。

【0145】

〈サンプル 30〉

サンプル 30 では、負極を作製する際に、負極集電体露出部に、ガス吸着炭素材となる B E T 法により測定した比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}$ の電気化学工業社製のアセチレンブラックを 50 重量部と、結着剤として P V d F を 50 重量部と、溶剤として N M P とを加えて分散させたガス吸着炭素材塗液を均一に塗布し、乾燥させた後に、圧縮成形することでガス吸着炭素層を形成させたこと以外は、上述したサンプル 12 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして負極にガス吸着炭素層を備えたポリマー電池を製造した。

【0146】

〈サンプル 31〉

サンプル 31 では、負極を作製する際に、負極集電体露出部に、ガス吸着炭素材として B E T 法により測定した比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ のライオン社製のケッチェンブラックを用いてガス吸着炭素層を形成させたこと以外は、上述したサンプル 30 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして負極にガス吸着炭素層を備えたポリマー電池を製造した。

【0147】

〈サンプル 32〉

サンプル 32 では、負極を作製する際に、負極集電体露出部に、ガス吸着炭素材として B E T 法により測定した比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ の関東化学社製の活

性炭素を用いてガス吸着炭素層を形成させたこと以外は、上述したサンプル 3 0 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして負極にガス吸着炭素層を備えたポリマー電池を製造した。

【 0 1 4 8 】

〈 サンプル 3 3 〉

サンプル 3 3 では、負極を作製する際に、負極集電体露出部に、ガス吸着炭素材として B E T 法により測定した比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素質材料を含有する神東塗料社製のカーボンテープ (T-9180) を貼り付けたこと以外は、上述したサンプル 1 2 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして負極にガス吸着炭素層としてカーボンテープを備えたポリマー電池を製造した。

【 0 1 4 9 】

〈 サンプル 3 4 〉

サンプル 3 4 では、正極を作製する際に、正極集電体露出部に、ガス吸着炭素材となる B E T 法により測定した比表面積が $130 \text{ m}^2 / \text{g}$ の電気化学工業社製のアセチレンブラックを 50 重量部と、結着剤として P V d F を 50 重量部と、溶剤として NMP とを加えて分散させたガス吸着炭素材塗液を均一に塗布し、乾燥させた後に、圧縮成形することでガス吸着炭素層を形成させたこと以外は、上述したサンプル 1 と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 1 2 と同様にして正極にガス吸着炭素層を備えたポリマー電池を製造した。

【 0 1 5 0 】

〈 サンプル 3 5 〉

サンプル 3 5 では、正極を作製する際に、正極集電体露出部に、ガス吸着炭素材として B E T 法により測定した比表面積が $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ のライオン社製のケッチェンブラックを用いてガス吸着炭素層を形成させたこと以外は、上述したサンプル 3 4 と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 1 2 と同様にして正極にガス吸着炭素層を備えたポリマー電池を製造した。

【0151】

〈サンプル 36〉

サンプル 36 では、正極を作製する際に、正極集電体露出部に、ガス吸着炭素材として BET 法により測定した比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ の関東化学社製の活性炭素を用いてガス吸着炭素層を形成させたこと以外は、上述したサンプル 34 と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 12 と同様にして正極にガス吸着炭素層を備えたポリマー電池を製造した。

【0152】

〈サンプル 37〉

サンプル 37 では、正極を作製する際に、正極集電体露出部に、ガス吸着炭素材として神東塗料社製のカーボンテープ (T-9180) を貼り付けたこと以外は、上述したサンプル 1 と同様にして正極を作製した。そして、この正極を用いたこと以外は、サンプル 12 と同様にして正極にガス吸着炭素層としてカーボンテープを備えたポリマー電池を製造した。

【0153】

〈サンプル 38〉

サンプル 38 では、電極を作製する際に、負極集電体露出部に比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ の関東化学社製の活性炭素をガス吸着炭素材として含有するガス吸着炭素層が設けられたサンプル 32 と同様の負極を作製し、正極集電体露出部に比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ の関東化学社製の活性炭素をガス吸着炭素材として含有するガス吸着炭素層が設けられたサンプル 36 と同様の正極を作製した。そして、これらの電極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして負極及び正極にガス吸着炭素層を備えたポリマー電池を製造した。

【0154】

〈サンプル 39〉

サンプル 39 では、外装材の電池素子と対向する内面に、ガス吸着炭素材として神東塗料社製のカーボンテープ (T-9180) を貼り付けたこと以外は、サンプル 12 と同様にしてポリマー電池を製造した。

【0155】

そして、以上のように製造したサンプル 3 0 ～サンプル 3 9 のポリマー電池について、充放電効率、高温保存による膨れ量、過充電時の電池温度を測定した。

【 0 1 5 6 】

以下、サンプル 3 0 ～サンプル 3 9、及びサンプル 1 2 における、充放電効率、高温保存による膨れ量、過充電時の電池温度の評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 5 7 】

【表 4】

	ガス吸収炭素層		充放電効率 (%)	高温保存による 膨れ量 (%)	過充電時の 電池温度 (°C)
	ガス吸収炭素材の 種類	設置位置			
サンプル 30	アセチレンラック	負極集電体露出部	78	110	91
サンプル 31	ケッチェンラック	負極集電体露出部	79	101	91
サンプル 32	活性炭素	負極集電体露出部	77	101	89
サンプル 33	カーボソルテ-7°	負極集電体露出部	77	176	90
サンプル 34	アセチレンラック	正極集電体露出部	78	110	89
サンプル 35	ケッチェンラック	正極集電体露出部	78	101	90
サンプル 36	活性炭素	正極集電体露出部	78	101	88
サンプル 37	カーボソルテ-7°	正極集電体露出部	78	177	89
サンプル 38	活性炭素	負極集電体露出部	78	100	90
	活性炭素	正極集電体露出部			
サンプル 39	カーボソルテ-7°	外装材内面	78	185	88
サンプル 12	—	—	78	316	70

【0158】

なお、サンプル 30～サンプル 39 おいて、充放電効率、高温保存による膨れ量及び過充電時の電池温度は、上述したサンプル 1～サンプル 15 と同様にして測定した。

【0159】

表4に示す評価結果から、電極や外装材の内面にガス吸着炭素材を含有するガス吸着炭素層が設けられたサンプル30～サンプル39では、電池内にガス吸着炭素層が設けられていないサンプル12に比べ、高温保存による膨れ量が大幅に小さくなっていることがわかる。

【0160】

以上のことから、ポリマー電池を製造する際に、ガス吸着炭素材を電極の合剤層に添加させることなく、電池内の所定の位置にガス吸着炭素材を含有するガス吸着炭素層を設けることでも、高温保存による膨れ量が抑制されたポリマー電池を得られることがわかる。

【0161】**【発明の効果】**

以上の説明から明らかなように、本発明に係る非水電解質電池では、電極の合剤層や、電極や外装材に設けられたガス吸着炭素層に添加又は含有されたガス吸着炭素材が、電池内に発生したガスを適切に吸着して電池内にガスが貯留することが抑制される。したがって、この非水電解質電池では、電池内で発生したガスが貯留することによって起こる風船のように膨らむフィルム状の外装材の変形を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

本発明に係るリチウムイオン二次電池を示す斜視図である。

【図2】

同リチウムイオン二次電池の内部構造を示す分解斜視図である。

【図3】

同リチウムイオン二次電池に備わる負極を示す斜視図である。

【図4】

同リチウムイオン二次電池に備わる正極を示す斜視図である。

【図5】

同リチウムイオン二次電池に備わる負極の他の構成例を示す斜視図である。

【図 6】

同リチウムイオン二次電池の他の構成例を示す分解斜視図である。

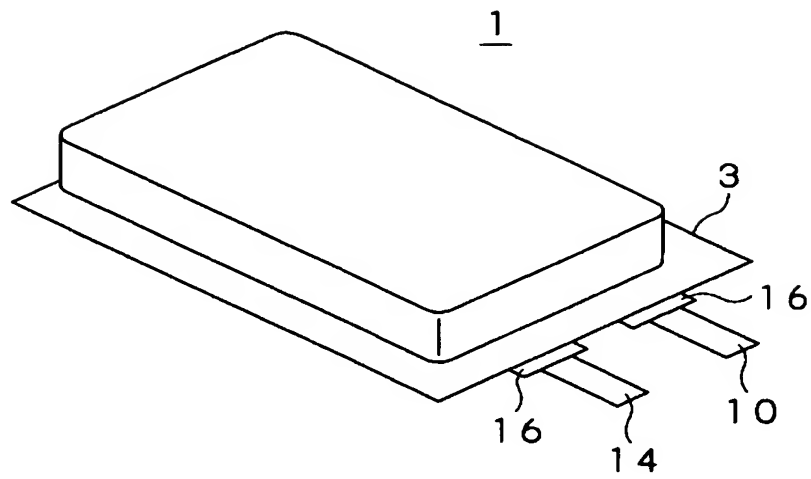
【符号の説明】

1, 30 リチウムイオン二次電池、2, 31 電池素子、3, 32 外装材、4, 20 負極、5 正極、6 固体電解質、7 セパレータ、8 負極集電体、9 負極合剤層、10 負極リード端子、11, 21 負極集電体露出部、12 正極集電体、13 正極合剤層、14 正極リード端子、15 正極集電体露出部、16 樹脂辺、22, 33 ガス吸着炭素層

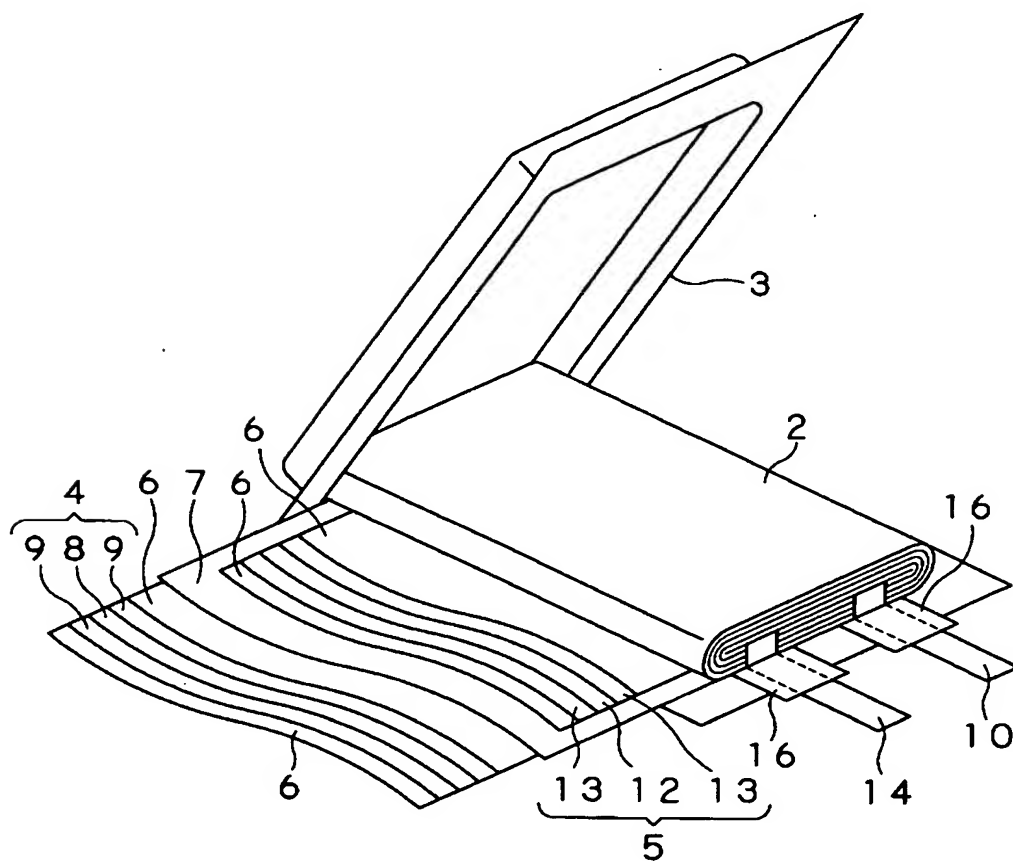
【書類名】

図面

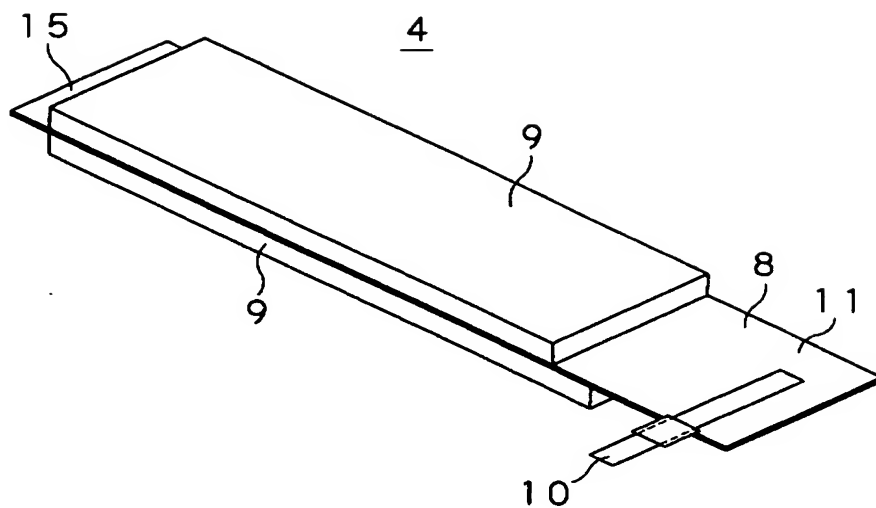
【図 1】



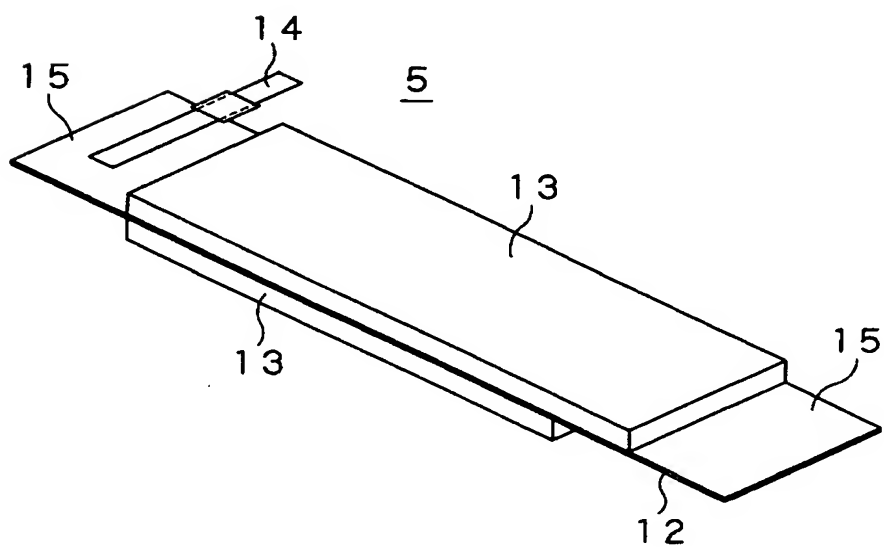
【図 2】



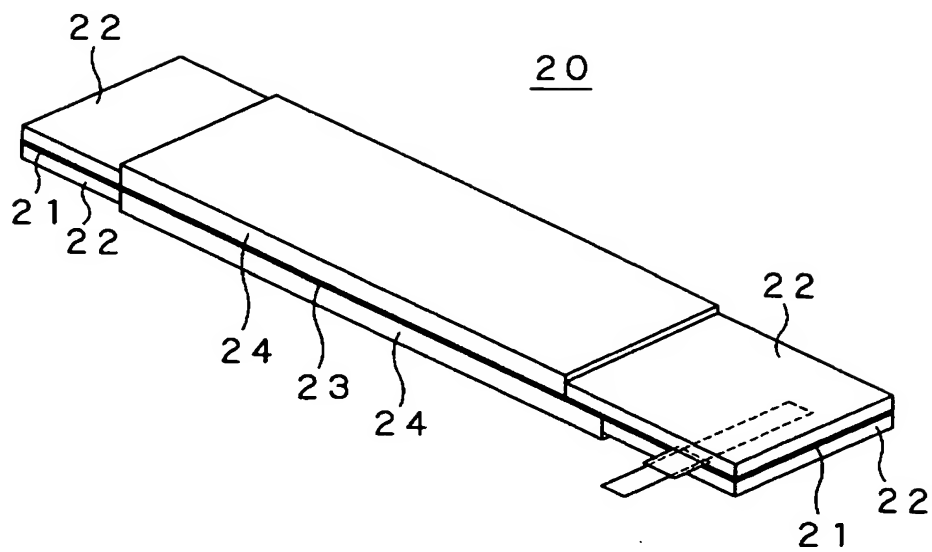
【図 3】



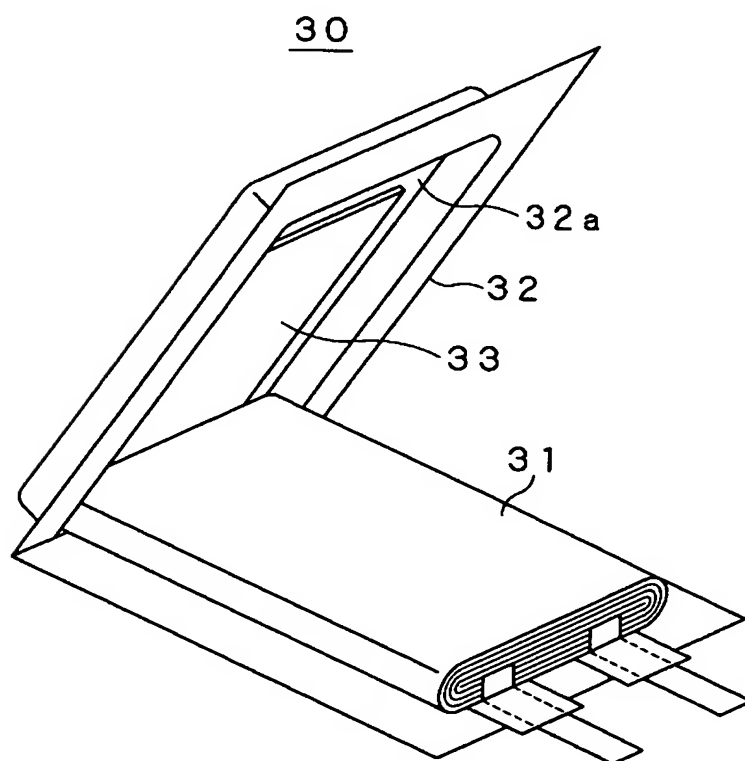
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フィルム状の外装材の膨れを抑制する。

【解決手段】 負極 4 の負極合剤層 9 や、正極 5 の正極合剤層 1 3 に添加されたガス吸着炭素材が、電池内に発生したガスを吸着して電池内におけるガスの貯留を抑えることから、電池内で発生したガスが貯留することによって起こるフィルム状の外装材 3 の膨れを抑制する。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 1 1 6 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 品 川 区 北 品 川 6 丁 目 7 番 3 5 号

氏 名

ソ ニ ー 株 式 会 社